

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-249492

(43)Date of publication of application : 05.09.2003

(51)Int.Cl.

H01L 21/31
C23C 16/455
H01L 21/316
H05H 1/24

(21)Application number : 2002-046914

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 22.02.2002

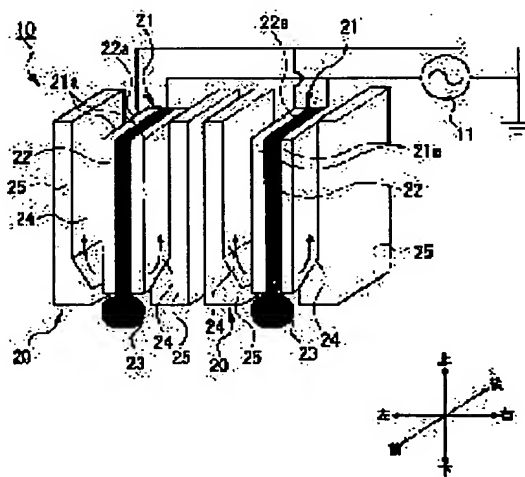
(72)Inventor : OISHI KIYOSHI
FUKUDA KAZUHIRO
NISHIWAKI AKIRA
MIZUNO KO
TODA YOSHIRO
KONDO YOSHIKAZU

(54) PLASMA DISCHARGE PROCESSING SYSTEM, METHOD FOR FORMING THIN FILM AND BASE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plasma discharge processing system in which a thin film can be formed efficiently with high accuracy at low cost.

SOLUTION: The plasma discharge processing system comprises a plurality of gas jet means each having a gas channel for supplying a reaction gas and an inert gas, an electrode for applying a voltage to the inert gas in the gas channel under atmospheric pressure or a pressure approximate thereto to generate excited inert gas thus generating plasma of the reaction gas, and a nozzle for jetting the plasma of the reaction gas and the excited inert gas in the gas channel to the outside wherein a control means controls driving of individual gas jet means independently to form a thin film on the surface of a base material.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-249492

(P 2 0 0 3 - 2 4 9 4 9 2 A)

(43) 公開日 平成15年 9 月 5 日 (2003. 9. 5)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H01L 21/31		H01L 21/31	C 4K030
C23C 16/455		C23C 16/455	5F045
H01L 21/316		H01L 21/316	X 5F058
H05H 1/24		H05H 1/24	

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全13頁)

(21) 出願番号 特願2002-46914 (P 2002-46914)

(22) 出願日 平成14年 2 月 22 日 (2002. 2. 22)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72) 発明者 大石 清

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(72) 発明者 福田 和浩

東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒船 博司

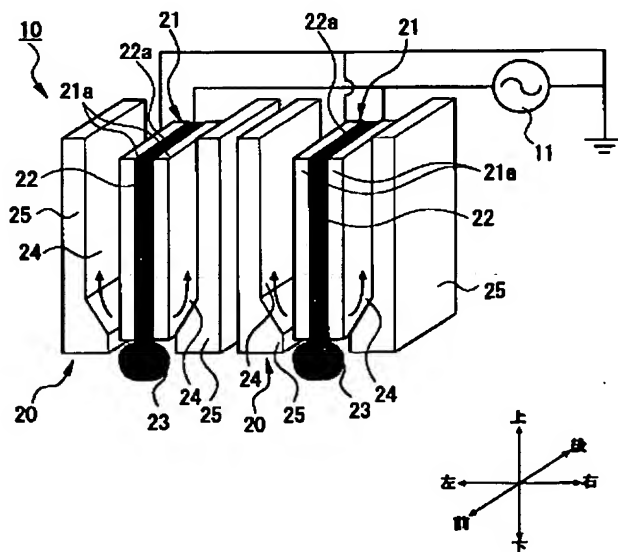
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ放電処理装置、薄膜形成方法及び基材

(57) 【要約】

【課題】 薄膜を高精度で、効率よく、かつ、低コストで形成できるプラズマ放電処理装置を提供する。

【解決手段】 反応性ガス及び不活性ガスを送給するガス流路と、前記ガス流路内の不活性ガスに大気圧又は大気圧近傍の圧力で電圧を印加して励起不活性ガスを発生させ、前記反応性ガスをプラズマ化する電極と、前記ガス流路内のプラズマ化した反応性ガス及び励起不活性ガスを外部に噴出するノズルとを有するガス噴出手段を複数備え、制御手段が、各ガス噴出手段の駆動を独立して制御することにより、基材表面に薄膜を形成することを特徴とするプラズマ放電処理装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 反応性ガス及び不活性ガスを送給するガス流路と、前記ガス流路内の不活性ガスに大気圧又は大気圧近傍の圧力下で電圧を印加して励起不活性ガスを発生させ、前記反応性ガスをプラズマ化する電極と、前記ガス流路内のプラズマ化した反応性ガス及び励起不活性ガスを外部に噴出するノズルとを有するガス噴出手段を複数備え、制御手段が、各ガス噴出手段の駆動を独立して制御することにより、基材表面に薄膜を形成することを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 2】 請求項 1 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス流路に反応性ガス及び不活性ガスを供給するガス供給手段を備え、前記制御手段が、前記ガス供給手段の駆動を制御して、各ガス噴出手段に対して、同一あるいは異なる種類の反応性ガス及び不活性ガスを供給することを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス噴出手段が、基材に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引する吸引手段を備えることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス流路が、反応性ガスを送給する反応性ガス流路と、不活性ガスを送給する不活性ガス流路とに分割されていることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置であって、複数の前記ガス噴出手段を線状に連設して構成されるヘッド部を少なくとも一つ備えることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 6】 請求項 5 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ヘッド部を複数備え、複数のヘッド部を、各ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に配設することを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 7】 請求項 5 または 6 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記制御手段が、前記ヘッド部と基材とを相対的に移動させることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 8】 請求項 7 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記制御手段が、前記ヘッド部を、該ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に移動させることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 9】 請求項 7 記載のプラズマ放電処理装置で

あって、

前記制御手段が、前記基材を、前記ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に移動させることを特徴とするプラズマ放電処理装置。

【請求項 1 0】 電極によりガス流路内の不活性ガスに大気圧又は大気圧近傍の圧力下で電圧を印加することで励起不活性ガスを発生させ、反応性ガスをプラズマ化し、前記ガス流路内のプラズマ化した反応性ガス及び励起不活性ガスをガス噴出手段から基材表面に噴出し、基材表面に薄膜を形成するとともに、複数のガス噴出手段の駆動を独立して制御することで、基材表面に複数の薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 記載の薄膜形成方法であって、各ガス噴出手段が、基材に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 1 2】 請求項 1 0 または 1 1 記載の薄膜形成方法であって、ガス流路内において、反応性ガスと不活性ガスとを混在させないことを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 1 3】 請求項 1 0 ～ 1 2 のいずれか一つに記載の薄膜形成方法であって、複数の前記ガス噴出手段を線状に連設して構成されるヘッド部を少なくとも一つ備え、該ヘッド部から反応性ガス及び励起不活性ガスを線状に噴出することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 1 4】 請求項 1 3 記載の薄膜形成方法であって、前記ヘッド部と基材とを相対的に移動させることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 9 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置で形成された薄膜を有することを特徴とする基材。

【請求項 1 6】 表面に薄膜が複数積層され、そのうちの少なくとも一層が請求項 1 ～ 9 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置で形成されたことを特徴とする基材。

【請求項 1 7】 請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれか一つに記載の薄膜形成方法で形成された薄膜を有することを特徴とする基材。

【請求項 1 8】 フィルム状であることを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 7 のいずれか一つに記載の基材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧または大気圧近傍の圧力下において反応性ガスをプラズマ状態にし、基材表面に薄膜を形成するプラズマ放電処理装置と薄膜形成方法、及びこれらプラズマ放電処理装置及び薄膜形成方法により形成した薄膜を有する基材に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】従来より、L S I、半導体素子、液晶表示デバイス等の各種製品には、基材上に電極膜、誘電体保護膜、反射防止膜等の高機能性の薄膜を設けた材料が多数用いられており、薄膜を設けたい部位に選択的に形成する技術が求められてきた。このような高機能性の薄膜の形成方法としては、例えば、塗布に代表される湿式製膜法や、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等に代表される、真空を用いた乾式製膜法が知られている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】ところが、塗布による薄膜形成方法は、生産性が高い点で有用であるが、薄膜を構成する材料を溶媒に溶解あるいは分散した塗布液としなければならないため、当該溶媒が薄膜中に残存したり、膜厚の均一性を保つことが難しい、また、基材表面に形成した薄膜の幅が広がり、薄膜表面が平らになる、いわゆるレベリング等の理由により精密パターニングは極めて困難であり、あまり高機能の薄膜形成には向いているとは言えない。また、塗布後の乾燥工程において、塗布液から蒸発した有機溶剤等の溶媒が環境に負荷を与えるという問題も含んでいる。

【0 0 0 4】また、真空を用いた乾式製膜法は、高精度の薄膜が形成出来るため、高機能性の薄膜を形成するには好ましい方法である。しかし、乾式製膜法に用いる真空装置は、被処理基材が大きくなると、装置が非常に大型化し、値段も高額になる他、真空排気にも膨大に時間を費やし、生産性が上げられない。また、真空状態下ではガスフローによる成膜制御が困難なため、さらに生産性が低下したり、短時間で膜を成長させることが難しいというデメリットがある。さらに両者ともにマスキング法を用いたパターニング方法が考えられるが、段差被覆性、均一性等の問題が存在し、工程数が増加し高生産が得られにくいという大きなデメリットがある。

【0 0 0 5】一方、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、電極間に配置した基材などの表面に薄膜を形成する方法が特開平 1 1 - 1 3 3 2 0 5 号、特開 2 0 0 0 - 1 8 5 3 6 2 号、特開平 1 1 - 6 1 4 0 6 号、特開 2 0 0 0 - 1 4 7 2 0 9 号、同 2 0 0 0 - 1 2 1 8 0 4 号等に記載されている

(以下、大気圧プラズマ法と称する)。これら公報に開示される大気圧プラズマ法は、図 9 に示すように、対向する電極 3 0 0 間に、電源 3 0 1 により周波数が 0 . 5 ~ 1 0 0 k H z である電圧を、電界の強さが 1 ~ 1 0 0 V / c m となるように印加し、放電プラズマを発生させて、対向する電極の間に配置された基材 3 0 2 の表面に薄膜を形成するというものである。

【0 0 0 6】また、被処理物の特定の部分を処理する方法として、大気圧下でのプラズマにより生成した放電ガスの励起活性種を被処理物に吹き付ける吹き出し型プラズマ処理法が見い出されている。例えば、特開平 3 - 2 1 9 0

82 (岡崎幸子他)、特開平 6 - 2 1 4 9 (松下電工)、特開平 4 - 3 5 8 0 7 6 (新技術事業団)、特開平 9 - 2 3 2 2 9 3 (セト-エフ ソ)、特開平 1 1 - 2 5 1 3 0 4 (松下電工)、特開平 1 1 - 2 6 0 5 9 7 (松下電工)。しかしながら、上記公報に開示される大気圧プラズマ法では、所定の面積を持つ基材表面で選択的に膜を形成することができず、精密パターニングおよび精密同時多層成膜を実現するのは困難である。また、高機能性の薄膜に要求される性能を十分に満たしているとは言えないことがわかった。即ち、プラズマ状態となった反応性ガスの基材上での拡散をコントロールできない。そこで、上記記載のような種々の薄膜形成に関する問題点の解決が要望されていた。

【0 0 0 7】本発明の課題は、上述の問題を考慮したものであり、所望のパターンの薄膜を高精度で、効率よく、かつ、低コストで形成できるプラズマ放電処理装置及び薄膜形成方法を提供することである。さらに、本発明のプラズマ放電処理装置及び薄膜形成方法により形成された薄膜を有する基材を提供することである。

【0 0 0 8】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 記載の発明は、反応性ガス及び不活性ガスを送給するガス流路と、前記ガス流路内の不活性ガスに大気圧又は大気圧近傍の圧力下で電圧を印加して励起不活性ガスを発生させ、前記反応性ガスをプラズマ化する電極と、前記ガス流路内のプラズマ化した反応性ガス及び励起不活性ガスを外部に噴出するノズルとを有するガス噴出手段を複数備え、制御手段が、各ガス噴出手段の駆動を独立して制御することにより、基材表面に薄膜を形成することを特徴とする。

【0 0 0 9】請求項 2 記載の発明は、請求項 1 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス流路に反応性ガス及び不活性ガスを供給するガス供給手段を備え、前記制御手段が、前記ガス供給手段の駆動を制御して、各ガス噴出手段に対して、同一あるいは異なる種類の反応性ガス及び不活性ガスを供給することを特徴とする。請求項 3 記載の発明は、請求項 1 または 2 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス噴出手段が、基材に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引する吸引手段を備えることを特徴とする。

【0 0 1 0】請求項 4 記載の発明は、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ガス流路が、反応性ガスを送給する反応性ガス流路と、不活性ガスを送給する不活性ガス流路とに分割されていることを特徴とする。請求項 5 記載の発明は、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置であって、複数の前記ガス噴出手段を線状に連設して構成されるヘッド部を少なくとも一つ備えることを特徴とする。

【0 0 1 1】請求項 6 記載の発明は、請求項 5 記載のプラズマ放電処理装置であって、前記ヘッド部を複数備

え、複数のヘッド部を、各ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に配設することを特徴とする。請求項7記載の発明は、請求項5または6記載のプラズマ放電処理装置であって、前記制御手段が、前記ヘッド部と基材とを相対的に移動させることを特徴とする。

【0012】請求項8記載の発明は、請求項7記載のプラズマ放電処理装置であって、前記制御手段が、前記ヘッド部を、該ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に移動させることを特徴とする。請求項9記載の発明は、請求項7記載のプラズマ放電処理装置であって、前記制御手段が、前記基材を、前記ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して直交する方向に移動させることを特徴とする。

【0013】請求項10記載の発明は、電極によりガス流路内の不活性ガスに大気圧又は大気圧近傍の圧力下で電圧を印加することで励起不活性ガスを発生させ、反応性ガスをプラズマ化し、前記ガス流路内のプラズマ化した反応性ガス及び励起不活性ガスをガス噴出手段から基材表面に噴出し、基材表面に薄膜を形成するとともに、複数のガス噴出手段の駆動を独立して制御することで、基材表面に複数の薄膜を形成することを特徴とする。

【0014】請求項11記載の発明は、請求項10記載の薄膜形成方法であって、各ガス噴出手段が、基材に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引することを特徴とする。請求項12記載の発明は、請求項10または11記載の薄膜形成方法であって、ガス流路内において、反応性ガスと不活性ガスとを混在させないことを特徴とする。

【0015】請求項13記載の発明は、請求項10～12のいずれか一つに記載の薄膜形成方法であって、複数の前記ガス噴出手段を線状に連設して構成されるヘッド部を少なくとも一つ備え、該ヘッド部から反応性ガス及び励起不活性ガスを線状に噴出することを特徴とする。請求項14記載の発明は、請求項13記載の薄膜形成方法であって、前記ヘッド部と基材とを相対的に移動させることを特徴とする。

【0016】請求項15記載の発明は、請求項1～9のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置で形成された薄膜を有することを特徴とする。請求項16記載の発明は、表面に薄膜が複数積層され、そのうちの少なくとも一層が請求項1～9のいずれか一つに記載のプラズマ放電処理装置で形成されたことを特徴とする。請求項17記載の発明は、請求項10～14のいずれか一つに記載の薄膜形成方法で形成された薄膜を有することを特徴とする。請求項18記載の発明は、請求項15～17のいずれか一つに記載の基材であって、フィルム状であることを特徴とする。

【0017】以下、本発明について詳細に説明する。本発明のプラズマ放電処理装置においては、反応性ガス及

び不活性ガスを送給するガス流路内の不活性ガスに対して、電極により大気圧又は大気圧近傍の圧力下で電圧を印加して、不活性ガスを励起することで、励起不活性ガスを発生させる。そして、ガス噴出手段のノズルからガス流路内の反応性ガス及び励起不活性ガスを基材表面に噴出し、励起不活性ガスに接触することでプラズマ化した反応性ガスにより基材表面に薄膜を形成する。プラズマ放電処理装置は、ガス噴出手段を複数備えており、制御手段が各ガス噴出手段の駆動を独立して制御する。なお、本発明において励起不活性ガスとは、電子が解離、イオン化された状態になった不活性ガス分子を含有する不活性ガス又は電子が高エネルギー状態に遷移し、ラジカル化された不活性ガス分子を含有する不活性ガスのことをいう。

【0018】また、反応ガスをプラズマ化するとは、反応ガスに励起不活性ガスを接触させることにより、反応ガス中の分子の少なくとも一部をイオン化又はラジカル化された分子とすることをいう。また、反応ガスと励起不活性ガスとを、ガス流路内部で接触させても良く、あるいは、ガス流路外部、即ち、ガス噴出手段から噴出した後にこれら反応ガスと励起不活性ガスとを接触させても良い。本発明において大気圧又は大気圧近傍の圧力下とは、20kPa～110kPaの圧力下である。また、本発明において電圧を印加する電極間のさらに好ましい圧力は、93kPa～104kPaである。

【0019】このように、プラズマ放電処理装置がガス噴出手段を複数備え、各ガス噴出手段の駆動を制御手段が独立して制御するので、複数のガス噴出手段を用いて同一種類の薄膜を高精度で効率良く形成でき、さらに、制御手段が、ガス流路内に反応性ガス及び不活性ガスを供給するガス供給手段の駆動を制御して、各ガス噴出手段に対して異なる種類の反応性ガス及び不活性ガスを供給することにより、各ガス噴出手段毎に異なる種類の薄膜を高精度で形成できる。また、大気圧プラズマ法により複数の薄膜を形成するので、優れた段差被覆性、均一性を有する精密パターニング及び精密同時多層成膜を、少ない工程（プロセス）数で実現できるので、設備をコストダウンし、さらに、薄膜の生産効率を上げることができる。

【0020】また、各ガス噴出手段が、基材に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引する吸引手段を備えるものとすれば、隣合う2つのガス噴出手段が噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスが拡がって混ざり合うことにより、形成される薄膜のパターニング精度が低下するという事態を防止できる。また、ガス流路を、反応性ガスを送給するための反応性ガス流路と、不活性ガスを送給するための不活性ガス流路とに分割することで、電極が不活性ガス流路内において不活性ガスに電圧を印加することにより発生する励起不活性ガスと、反応性ガス流路内の反応性ガスとが、電極から離れた場所で接触

することになり、電極に製膜物質が付着する事態を防止できる。

【0021】また、プラズマ放電処理装置が、複数の前記ガス噴出手段を直線状に連設して構成されるヘッド部を少なくとも一つ備えることが好ましい。特に、プラズマ放電処理装置が複数のヘッド部を備え、複数のヘッド部を、各ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して水平面内で直交する方向に配設することが好ましい。また、制御手段が、ヘッド部と基材とを相対的に移動させることが好ましく、例えば、基材を固定してお

き、ヘッド部をガス噴出手段の連設方向に対して水平面内で直交する方向に移動させたり、あるいは、ヘッド部を固定しておき、基材を、ヘッド部におけるガス噴出手段の連設方向に対して水平面内で直交する方向に移動させることが好ましい。

【0022】本発明に用いられる反応性ガスとして、好ましくは、有機フッ素化合物、金属化合物を挙げることができる。有機フッ素化合物を用いることにより反射防止層等に有用な低屈折率層や防汚層を形成することができる。金属化合物では、低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層や、ガスバリア層、帯電防止層、透明導電層を形成することができる。有機フッ素化合物としては、フッ化炭素やフッ化炭化水素等のガスが好ましく、例えば、フッ化メタン、フッ化エタン、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ヘキサフルオロプロペン、6-フッ化プロピレン等のフッ化炭素化合物；1, 1-ジフルオロエチレン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2, 3-ペンタフルオロプロパン等のフッ化炭化水素化合物；ジフルオロジクロロメタン、トリフルオロクロロメタン等のフッ化塩化炭化水素化合物；1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、パーフルオロブタノール等のフッ化アルコール；ビニルトリフルオロアセテート、1, 1, 1-トリフルオロエチルトリフルオロアセテート等のフッ化カルボン酸エステル；アセチルフルオリド、ヘキサフルオロアセトン、1, 1, 1-トリフルオロアセトン等のフッ化ケトン等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0023】有機フッ素化合物は、プラズマ放電処理によって腐食性ガスあるいは有害ガスが発生しないような化合物を選ぶのが好ましいが、それらが発生しない条件を選ぶことも出来る。有機フッ素化合物を本発明に有用な反応性ガスとして使用する場合、常温常圧で有機フッ素化合物が気体であることが目的を遂行するのに最も適切な反応性ガス成分としてそのまま使用でき好ましい。これに対して常温常圧で液体または固体の有機フッ素化合物の場合には、加熱や減圧等の気化装置などの手段により気化して使用すればよく、また適切な有機溶媒に溶

解して噴霧あるいは蒸発させて用いてもよい。

【0024】金属化合物としては、Al、As、Au、B、Bi、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、In、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、Pb、Pt、Rh、Sb、Se、Si、Sn、Ti、V、W、Y、ZnまたはZr等の金属化合物または有機金属化合物を挙げることができ、Al、Ge、In、Sb、Si、Sn、Ti、W、ZnまたはZrが金属化合物として好ましく用いられるが、特に、珪素化合物、チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物が好ましい。

【0025】これらのうち珪素化合物としては、例えば、ジメチルシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン等のアルキルシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン等の珪素アルコキシド等の有機珪素化合物；モノシラン、ジシラン等の珪素水素化合物；ジクロロシラン、トリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロゲン化珪素化合物；その他オルガノシラン等を挙げることが出来、何れも好ましく用いることが出来る。また、これらは適宜組み合わせ用いることが出来る。上記の珪素化合物は、取り扱い上の観点から珪素アルコキシド、アルキルシラン、珪素水素化合物が好ましく、腐食性、有害ガスの発生がなく、工程上の汚れなども少ないことから、特に有機珪素化合物として珪素アルコキシドが好ましい。

【0026】チタン化合物、錫化合物、亜鉛化合物、インジウム化合物、アルミ化合物、銅化合物、銀化合物としては、有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物、金属水素化合物、金属アルコキシド化合物が好ましい。有機金属化合物の有機成分としてはアルキル基、アルコキシド基、アミノ基が好ましく、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラジメチルアミノチタン等を好ましく挙げることが出来る。有機チタン化合物、有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機インジウム化合物、有機アルミ化合物、有機銅化合物、有機銀化合物は、中屈折率層や高屈折率層を形成するのに非常に有用である。ハロゲン化金属化合物としては、二塩化チタン、三塩化チタン、四塩化チタン等を挙げることができ、更に金属水素化合物としては、モノチタン、ジチタン等を挙げることができる。本発明においては、チタン系の有機金属化合物を好ましく用いることができる。

【0027】本発明に用いられる不活性ガスとしては、He、Ar等の希ガスが好ましく用いられるが、HeとArを混合した希ガスも好ましく、気体中に占める不活性ガスの割合は、90体積%～99.9体積%であることが好ましい。大気圧プラズマを効率よく発生させると

いう点から不活性ガス中のArガス成分を多くするのも好ましいが、コスト的な観点からもArガス成分を90体積%~99.9体積%を用いるのが好ましい。なお、不活性ガスには水素ガスや酸素ガスを不活性ガスに対して0.1体積%~10体積%混合させて使用してもよく、このように補助的に使用することにより薄膜の硬度を著しく向上させることができる。

【0028】本発明で用いられる基材としては、本発明のプラズマ放電処理装置が、電極間の外で基材の表面処理を行うことから、従来処理されている支持体のようなシート状の基材のみでなく、様々な大きさ、形状のものを処理することが可能となる。例えば、レンズ形状、球状などの厚みを有するような形状の基材も表面処理を行うことができる。本発明のプラズマ放電処理装置で処理される基材の材質は特に限定はないが、セルローストリアセテート等のセルロースエステル基体、ポリエステル基体、ポリカーボネート基体、ポリスチレン基体、ポリオレフィン基体、等を処理することができる。

【0029】具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルローストリアセテート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、シンジオタクチックポリスチレン系、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン系、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリルあるいはポリアリレート等を挙げることができる。これらの素材は単独であるいは適宜混合されて使用することもできる。中でもゼオネックス（日本ゼオン（株）製）、ARTON（日本合成ゴム（株）製）などの市販品を使用することができる。基材の用途としては、半導体素子や光学素子など挙げられる。ここで光学素子とは、例えばレンズ、光ファイバー、その他液晶表示装置や光学製品における光関連の部品である。

【0030】これら基材の表面に、本発明のプラズマ放電処理装置により、電極膜、誘電体保護膜、半導体膜、透明導電膜、エレクトロクロミック膜、蛍光膜、超伝導膜、誘電体膜、太陽電池膜、反射防止膜、耐摩耗性膜、光学干渉膜、反射膜、帯電防止膜、導電膜、防汚膜、ハードコート膜、下引き膜、バリア膜、電磁波遮蔽膜、赤外線遮蔽膜、紫外線吸収膜、潤滑膜、形状記憶膜、磁気記録膜、発光素子膜、生体適合膜、耐食性膜、触媒膜、ガスセンサ膜、装飾膜などの各種薄膜を形成することができる。

【0031】図1に、本発明のプラズマ放電処理装置の一例を示した。なお、本発明はこれに限定されない。また、以下の説明には用語等に対する断定的な表現が含まれている場合があるが、本発明の好ましい例を示すものであって、本発明の用語の意義や技術的な範囲を限定するものではない。

【0032】プラズマ放電処理装置10は、複数（図1には2つのみ示す。）のガス噴出手段20が直線状に左右方向に連設されている。各ガス噴出手段20は、電源11に接続した電極21、ガス流路22、ノズル23、排気ガス流路24等から概略構成されている。電極21としては、略矩形状の二枚の平板電極21aが左右に対向して配置された、いわゆる平行平板型の電極21が用いられている。なお、電極21内部は中空に形成されており、放電中は水などによって冷却できるようになっている。

【0033】図示は省略するが、平板電極21aの対向する面（内面）であって、これら平板電極21aのうち少なくとも一方の電極21は誘電体で被覆されている。この誘電体は、A12O3セラミックスを溶射後、アルコキシシランで封孔処理したものである。電極21の材料には、銀、白金、ステンレス、アルミニウム、鉄等の金属を用いることができる。ステンレスは加工し易く好ましく用いることができる。誘電体としては、ケイ酸塩系ガラス・ホウ酸塩系ガラス・リン酸塩系ガラス・ゲルマン酸塩系ガラス・亜テルル酸塩ガラス・アルミン酸塩ガラス・バナジン酸塩ガラス等を用いることができる。この中でもホウ酸塩系ガラスが加工し易い。また、気密性の高い高耐熱性のセラミックスを焼結したセラミックスを用いることも好ましい。セラミックスの材質としては例えばアルミナ系、ジルコニア系、窒化珪素系、炭化珪素系のセラミックスが挙げられるが、中でもアルミナ系のセラミックスが好ましく、アルミナ系のセラミックスの中でも特にA12O3を用いるのが好ましい。アルミナ系のセラミックスの厚みは1mm程度が好ましく、体積固有抵抗は108Ω・cm以上が好ましい。

【0034】セラミックスは、無機質材料で封孔処理されているのが好ましく、これにより電極21の耐久性を向上させることができる。封孔処理はセラミックスに封孔剤である金属アルコキシドを主原料とするゾルをセラミックス上に塗布した後に、ゲル化させて硬化させることで、強固な3次元結合を形成させ均一な構造を有する金属酸化物によって、セラミックスの封孔処理をすることができる。また、ゾルゲル反応を促進するためにエネルギー処理を行うことが好ましい。ゾルにエネルギー処理をすることによって、金属-酸素-金属の3次元結合を促進することができる。エネルギー処理には、プラズマ処理や、200℃以下の加熱処理、UV処理が好ましい。

【0035】ガス流路22は、反応性ガスと不活性ガス

とが混在したガス（以下、「混合ガス」という。）を送給するためのものであり、二枚の平板電極 2 1 a 間の隙間がガス流路 2 2 として利用されている。また、二枚の平板電極 2 1 a の左右両側には、若干の隙間を設けた状態で、左右一対の蓋体 2 5 が配置されている。また、図示は省略するが、二枚の平板電極 2 1 a 及び左右の蓋体 2 5 の前後両側にも二枚の蓋体が配置されている。

【 0 0 3 6 】これら前後左右 4 枚の蓋体 2 5 は、ガス噴出手段 2 0 の外枠を構成する部材であり、特に、左右二枚の蓋体 2 5 は各平板電極 2 1 a と蓋体 2 5 の間の隙間を利用して設けられる排気ガス流路 2 4 を構成する部材としても利用される。排気ガス流路 2 4 は、吸引手段 3 0 の一部を構成し、ガス噴出手段 2 0 が基材 1（図 3 を参照）の表面に噴出した混合ガスを吸引する際の流路として用いられ、複数のガス噴出手段 2 0 が噴出した混合ガス同士が混ざり合うことを防止するために利用される。なお、左右二枚の蓋体 2 5 それぞれの下部を平板電極 2 1 a 側に傾斜させる、即ち、排気ガス流路 2 4 の左右方向の幅を、その下部において狭くすることにより、混合ガスの吸引範囲を調節した構成となっている。また、排気ガス流路 2 4 の上部には、混合ガスを吸引する、吸引手段の一部としての吸引装置 3 1（図 2 を参照）が取り付けられている。

【 0 0 3 7 】前後二枚の蓋体 2 5 は、左右二枚の蓋体 2 5 の前後両側面及び二枚の平板電極 2 1 a の前後両側面に接合しており、ガス流路 2 2 内と排気ガス流路 2 4 内とで気体（混合ガス）が移動できないようになっている。ガス流路 2 2 の上部には混合ガス導入口 2 2 a が設けられており、この混合ガス導入口 2 2 a はガス供給手段 4 0（図 2 を参照）に連結している。そして、制御手段 5 0（図 2 を参照）がガス供給手段 4 0 の駆動を制御することで、ガス流路 2 2 内に所定の混合ガスが供給されるようになっている。

【 0 0 3 8 】図 1 のプラズマ放電処理装置 1 0 においては、二枚の平板電極 2 1 a 間、即ちガス流路 2 2 の上部をそのまま混合ガス導入口 2 2 a として利用しているが、例えば、ガス流路 2 2 の上部に部材を取り付けることで、混合ガス導入口 2 2 a の形状を、ガス流路 2 2 内に混合ガスを効率よくかつ容易に導入できる形状にするのが好ましい。ガス流路 2 2 の下部には、二枚の平板電極 2 1 a 間で発生した励起不活性ガスを外部に放出するためのノズル 2 3 が設けられている。図 1 のプラズマ放電処理装置 1 0 においては、ガス流路 2 2 の下部をそのままノズル 2 3 として用いているが、二枚の平板電極 2 1 a 間で発生した励起不活性ガスを外部に放出する際の放出角度や放出強度を調整できるように部材を取り付けたり、あるいは加工を施すことが好ましい。

【 0 0 3 9 】以上のように、ガス噴出手段 2 0 は、その外枠を構成する四角枠状の蓋体 2 5 の内部に、対向する二枚の平板電極 2 1 a、ガス流路 2 2、ノズル 2 3、排

気ガス流路 2 4 等を備えている。そして、図 3 に示すように、複数のガス噴出手段 2 0（A～F）を直線状に左右方向に連設することでヘッド部 6 0 が構成されている。なお、図 1 はガス噴出手段 2 0 を 2 つ連接した状態を示している。

【 0 0 4 0 】図 2 に示すように、制御手段 5 0 はインターフェイス 5 1、ROM 5 2（ReadOnly Memory）、RAM 5 3（Random Access Memory）、CPU 5 4（Central Processing Unit）等から構成され、ROM 5 2 中に書き込まれている制御プログラムやパターンデータに従いインターフェイス 5 1 に接続された各種装置を制御するようになっている。

【 0 0 4 1 】インターフェイス 5 1 には、ガス供給手段 4 0、ガス噴出手段 2 0、ヘッド部 6 0 を基材 1 に対して移動させるための駆動手段 7 0、電極 2 1 に所定の周波数及び出力の電圧を印加するための電源コントロール手段 8 0、各種センサー 9 0、吸引装置 3 1 等が電氣的に接続されている。

【 0 0 4 2 】ROM 5 2 には、プラズマ放電処理装置 1 0 の動作に必要な各種制御プログラムやパターンデータが書き込まれている。RAM 5 3 は、電力が供給されている間だけ入力されたデータを複数記憶可能であり、各種データの記憶領域と CPU 5 4 による作業領域などが備えられている。CPU 5 4 は、ROM 5 2 に格納されている各種プログラムの中から指定されたプログラムを RAM 5 3 内の作業領域に展開し、指定されたパターンデータや各センサーからの入力信号に応じて、プログラムに従った各種処理を実行する。

【 0 0 4 3 】パターンデータは、例えば、反応性ガス及び不活性ガスの種類、混合比率、混合ガスの流量、電極 2 1 に印加する電圧の出力値及び周波数、パターンニング条件、ヘッドの移動速度、排気ガスの流量等のデータから構成されており、このようなパターンデータが予め複数設定され、ROM 5 2 に記憶されている。そして、作業者が、複数のパターンデータから任意のパターンデータを選択することで、CPU 5 4 が制御プログラムに従い、例えば、ガス供給手段 4 0 の駆動を制御し、図 3 に示すように各ガス噴出手段 2 0 A～2 0 F に同一種類あるいは異なる種類の混合ガス（1～6）を供給するなど、ガス噴出手段 2 0 毎に独立した駆動制御を行い、図 4（A）、（B）に示すように、基材 1 に同一種類あるいは異なる種類の薄膜 a～f を高精度で形成するようになっている。

【 0 0 4 4 】特に、図 5 に示すようにヘッド部 6 0 を複数（図 5 には 2 つ）備え、各ヘッド部 6 0 を、各ヘッド部 6 0 におけるガス噴出手段 2 0 の連設方向（左右方向）に対して水平面内で直交する方向（前後方向）に配置し、前方のヘッド部 6 0 により基材 1 に薄膜 a～f を形成した後、各ヘッド部 6 0 を前方に移動させ、形成した薄膜 a～f の上に、後方のヘッド部 6 0 により薄膜 g

～1を形成するものとすれば、図6(A)、(B)に示すように、高精度の多層製膜を形成することができる。なお、本実施の形態では、基材1を固定しておき、ヘッド部60を前後に移動させるものとしたが、これに限らず、例えば、ヘッド部60を固定しておき、基材1を前後に移動させるなど、ヘッド部60と基材1とを相対的に移動させる構成を備えていれば良い。

【0045】また、本実施の形態では、プラズマ放電処理装置10が、吸引手段30として排気ガス流路24及び吸引装置31を備えるものとしたが、吸引手段30は必ずしも必要とされるものではなく、上述のように、反応性ガス及び不活性ガスの種類、混合比率、混合ガスの流量などを制御することのみによっても、高精度の薄膜を形成することが可能である。また、制御手段50については、図2に示した構成に限定されず、本発明の趣旨の範囲内で適宜変更可能である。

【0046】次に図1に示したプラズマ放電処理装置10を用いた薄膜形成方法を説明する。制御手段50が、ヘッド部60が備える、直線状に接続した各ガス噴出手段20の混合ガス導入口22aからガス流路22内に同一種類あるいは異なる種類の混合ガスを導入し、電極21間に大気圧又は大気圧近傍の圧力下で不活性ガスを存在させる。そして、電源11によって電極21間に電圧が印加され、電極21間に存在する不活性ガスを励起し、励起不活性ガスを発生させる。反応性ガスは、ガス流路22内において励起不活性ガスに接触することでプラズマ化される。プラズマ化された反応性ガス及び励起不活性ガスは、新たに混合ガス導入口22aからガス流路22内に導入されてくる混合ガスに押され、ノズル23から外部へと噴出される。

【0047】その後、プラズマ化された反応性ガスがノズル23近傍に配置された基材1に接触することで、基材1表面に各ガス噴出手段20毎に異なる種類あるいは同一種類の精密にパターニングされた薄膜a～fが形成される。また、基材1に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引することで、複数のガス噴出手段20が噴出した混合ガス同士が混ざり合うことなく、高精度の薄膜が形成される。また、ヘッド部60と基材1とを相対的に移動させることで、例えば、前後二つのヘッド部60のうち、前方のヘッド部60により基材1に薄膜a～fを形成した後、これらヘッド部60を前方に移動させ、形成した薄膜a～fの上に、後方のヘッド部60により薄膜g～lを形成するものとすれば、高精度の多層製膜を形成することができる。

【0048】図7は、本発明のプラズマ放電処理装置の他の例を示す斜視図である。なお、本プラズマ放電処理装置100の説明において、上述の図1に示したプラズマ放電処理装置10と同じ構成となる部分には図7中に同一符号を付して示してあり、また、それらについての詳しい説明は省略する。本プラズマ放電処理装置100

が、上述の図1に示したプラズマ放電処理装置10と異なる点は、ガス流路22が、反応性ガスを送給する反応性ガス流路110と不活性ガスを送給する不活性ガス流路120とに分割されている点である。

【0049】具体的に説明すると、左右一対の平行平板電極21aが二つ、左右方向に若干の隙間を空けた状態で配置されている。なお、便宜上、左側に位置する一対の平板電極21aを「左の電極21」と表記し、右側に位置する一対の平板電極21aを「右の電極21」と表記する。左の電極21を構成する一対の平板電極21a間の隙間は不活性ガス流路120として利用され、同様に右の電極21を構成する一対の平板電極21a間の隙間も不活性ガス流路120として利用される。そして、左の電極21と右の電極21の間の隙間は反応性ガス流路110として利用される。図示は省略するが、左の電極21を構成する一対の平板電極21aの対向する面であって、これら二枚の平板電極21aのうち少なくとも一方の平板電極21aは誘電体で被覆されている。同様に、右の電極21を構成する一対の平板電極21aの対向する面であって、これら二枚の平板電極21aのうち少なくとも一方の平板電極21aも誘電体で被覆されている。

【0050】また、左右の電極21の左右両側には、若干量の間隔を空けた状態で、左右一対の蓋体25が配置されている。また、図示は省略するが、左右の電極21及び左右の蓋体25の前後両側にも二枚の蓋体が配置されている。これら前後左右4枚の蓋体25は、ガス噴出手段20の外枠を構成する部材であり、左右二枚の蓋体25は左右両電極21と蓋体25の間の隙間を利用して設けられる排気ガス流路130を構成する部材としても利用される。また、排気ガス流路130の上部には、反応性ガス及び不活性ガス（励起不活性ガス）を吸引する、吸引手段30の一部としての吸引装置31が取り付けられている。

【0051】前後二枚の蓋体25は、左右二枚の蓋体25の前後両側面及び左右両電極21の前後両側面に接合しており、反応性ガス流路110内と不活性ガス流路120内と排気ガス流路130内とで気体が移動できないようになっている。反応性ガス流路110の上部には反応性ガス導入口111が設けられており、反応性ガス導入口111はガス供給手段40に連結している。そして、制御手段50がガス供給手段40の駆動を制御することで、反応性ガス流路110内に所定の反応性ガスが供給されるようになっている。

【0052】不活性ガス流路120の上部には不活性ガス導入口121が設けられており、不活性ガス導入口121はガス供給手段40に連結している。そして、制御手段50がガス供給手段40の駆動を制御することで、不活性ガス流路120内に所定の不活性ガスが供給されるようになっている。反応性ガス流路110及び不活性

ガス流路 120 の下部には、反応性ガス及び左右両電極 21 で発生した励起不活性ガスを外部に放出するためのノズル 23 が設けられている。

【0053】以上のように、ガス噴出手段 140 は、その外枠を構成する四角枠状の蓋体 25 の内部に、左右二つの電極 21、反応性ガス流路 110、二つの不活性ガス流路 120 等から概略構成されている。そして、このガス噴出手段 20 を直線状に複数連設してヘッド部（図示せず）が構成されている。そして、作業者が、複数のパターンデータから任意のパターンデータを選択すること

で、CPU 54 が制御プログラムに従い、例えば、ガス供給手段 40 の駆動を制御し、各ガス噴出手段 140 に同一種類あるいは異なる種類の混合ガスを供給するなど、ガス噴出手段 140 毎に独立した駆動制御を行い、基材 1 に同一種類あるいは異なる種類の薄膜を高精度で形成するようになっている。

【0054】特に、ガス流路が、反応性ガスを送給する反応性ガス流路 110 と不活性ガスを送給する不活性ガス流路 120 とに分割され、反応性ガスと励起不活性ガスを別々に外部に噴出することから、反応性ガスと励起不活性ガスとがガス噴出手段 140 内で混ざり合わず、電極 21 に製膜物質が付着する事態を防止できる。

【0055】次に図 7 に示したプラズマ放電処理装置 100 を用いた薄膜形成方法を説明する。制御手段 50 の駆動制御により、直線状に接続した各ガス噴出手段 140 反応性ガス導入口 111 から反応性ガス流路 110 内に所定の反応性ガスを導入し、また、不活性ガス導入口 121 から不活性ガス流路 120 内に所定の不活性ガスを導入し、電極 21 内に大気圧又は大気圧近傍の圧力下で不活性ガスを存在させる。そして、電源 11 によって電極 21 間に電圧が印加され、電極 21 間に存在する不活性ガスを励起し、励起不活性ガスを発生させる。

【0056】反応性ガスと励起不活性ガスは、ガス噴出手段 140 内で接触することなくノズル 23 から外部に噴出される。反応性ガスは、ガス噴出手段 140 外部において励起不活性ガスに接触し、プラズマ化される。プラズマ化された反応性ガスは、ノズル 23 近傍に配置された基材 1 に接触することで、基材 1 表面に各ガス噴出手段 140 毎に異なる種類あるいは同一種類の精密にパターンニングされた薄膜が形成される。

【0057】また、基材 1 に噴出した反応性ガス及び励起不活性ガスを吸引することで、複数のガス噴出手段 20 が噴出した混合ガス同士が混ざり合うことなく、高精度の薄膜が形成される。また、ヘッド部 60 と基材 1 とを相対的に移動させる、例えば、ヘッド部 60 を前後に二つ配置し、前方のヘッド部 60 により基材 1 に薄膜を形成した後、これら二つのヘッド部 60 を前方に移動させ、形成した薄膜の上に、後方のヘッド部 60 により薄膜を形成するものとすれば、高精度の多層製膜を形成することができる。

【0058】図 8 は、本発明のプラズマ放電処理装置他の例を示す斜視図である。なお、本プラズマ放電処理装置 200 の説明において、上述の図 1 及び図 7 に示したプラズマ放電処理装置 10 及び 100 と同じ構成となる部分には図 8 中に同一符号を付して示してあり、また、それらについての詳しい説明は省略する。本プラズマ放電処理装置 200 が、上述の図 1 及び図 7 に示したプラズマ放電処理装置 10 及び 100 と異なる点は、電極 21 として、いわゆる平行平板型の電極 21 を用いず、円筒形の内側電極 210 及び外側電極 220 から構成される電極 21 を用いる点である。内側電極 210 の外径は外側電極 220 の内径に対して小さいものとされ、外側電極 220 の内部に内側電極 210 を同心配置して構成されている。また、図示はしないが、内側電極 210 と外側電極 220 の対向する面は共に誘電体で被覆されている。なお、内側電極 210 と外側電極 220 のうちどちらか一方の対向する面に誘電体が被覆されていればよい。

【0059】外側電極 220 の内周面と内側電極 210 の外周面とで形成される空間は、不活性ガスを送給するための不活性ガス流路 221 として利用され、不活性ガスは、不活性ガス流路 221 の上部に形成された不活性ガス導入口 222 から導入される。不活性ガス導入口 222 はガス供給手段 40 に連結しており、制御手段 50 がガス供給手段 40 の駆動を制御することで、不活性ガス流路 221 内に所定の不活性ガスが供給されるようになっている。

【0060】内側電極 210 の内部は、反応性ガスを送給するための反応性ガス流路 211 として利用され、反応性ガスは、反応性ガス流路 211 の上部に形成された反応性ガス導入口 212 から導入される。反応性ガス導入口 212 はガス供給手段 40 に連結しており、制御手段 50 がガス供給手段 40 の駆動を制御することで、反応性ガス流路 211 内に所定の反応性ガスが供給されるようになっている。

【0061】反応性ガス流路 211 及び不活性ガス流路 221 の下部には、反応性ガス及び電極 21 間で発生した励起不活性ガスを外部に放出するためのノズル 230、231 が設けられている。図 8 に示すプラズマ放電処理装置 200 においては、反応性ガス流路 211 及び不活性ガス流路 221 の下部をそのままノズル 230、231 として用いているが、反応性ガス及び励起不活性ガスを外部に放出する際の放出角度や放出強度を調整できるように部材を取り付けたり、あるいは加工を施すことが好ましい。このようなガス噴出手段 240 を直線状に複数連設してヘッド部 60（図示せず）が構成されている。

【0062】そして、作業者が、複数のパターンデータから任意のパターンデータを選択することで、CPU 54 が制御プログラムに従い、例えば、ガス供給手段 40

の駆動を制御し、各ガス噴出手段 240 に同一種類あるいは異なる種類の混合ガスを供給するなど、ガス噴出手段 240 毎に独立した駆動制御を行い、基材 1 に同一種類あるいは異なる種類の薄膜を高精度で形成するようになっている。

【0063】特に、ガス流路が、反応性ガスを送給する反応性ガス流路 211 と不活性ガスを送給する不活性ガス流路 221 とに分割され、反応性ガスと励起不活性ガスは別々に外部に噴出されることから、反応性ガスと励起不活性ガスとがガス噴出手段 240 内で混ざり合わず、電極 21 に製膜物質が付着する事態を防止できる。なお、図 8 に示すプラズマ放電処理装置 200 においては、内側電極 210 の内部をそのまま反応性ガスの流路として用いているが、反応性ガス導入口 212 と内側電極 210 の下部をチューブ等でつなぎ、内側電極 210 の内部を反応性ガスが通過する構造としてもよい。

【0064】また、図 8 に示すプラズマ放電処理装置 200 において、図 1 及び図 7 のプラズマ放電処理装置 10、100 で示したような吸引手段 30 を備えない構成としているが、例えば、外側電極 220 を内包する程度の大きさの内径を備える筒状部材を配置し、この筒状部材の内周面と外側電極 220 の外周面とで形成される空間を排気ガス流路とし、この排気ガス流路の上部に、反応性ガス及び不活性ガス（励起不活性ガス）を吸引する吸引装置 31 を取り付けるものとしても良い。なお、図 8 に示したプラズマ放電処理装置 200 を用いた薄膜形成方法は、図 7 に示したプラズマ放電処理装置 100 を用いた薄膜形成方法と同一であるため説明を省略する。

【0065】本発明に係る薄膜を有する基材 1 は、例えば図 6 に示すように、フィルム状の基材 1 の表面に薄膜 a~1 が複数積層されていてもよい。この場合、各薄膜が全て本発明のプラズマ放電処理装置 10、100、200 又は薄膜形成方法で形成されてもよいし、一部のみの本発明のプラズマ放電処理装置 10、100、200 又は薄膜形成方法で形成されてもよい。

【0066】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〈低屈折率層組成物 L〉

テトラエトキシシラン加水分解物 A	1020 質量部
末端反応性ジメチルシリコーンオイル（日本ユニカー社製 L-9000）	0.42 質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテル	2700 質量部
イソプロピルアルコール	6300 質量部

【0068】〔比較例 2〕電極間に配置した基材の表面に薄膜を形成する従来より周知のプラズマ放電処理装置を用い、大気圧または大気圧近傍の圧力で、対向して配置された平行平板型電極（100mm 幅）に電圧を印加し、かつ、電極間に 10mm 幅の開口部を有するガス

【実施例 1】図 7 に示したプラズマ放電処理装置 100 をライン状に並べたヘッド（ヘッド長 500mm）を用いて、下記の製膜を 24 時間連続して行った。この場合、プラズマ放電処理装置 100 の電極 21 として、冷却水による冷却機能を有するジャケット仕様のステンレス SUS316 を用いた。誘電体は対向する平板電極 21a の放電面に対し、各々アルミナセラミック溶射被覆を片肉で 1mm 行なった後、アルコキシシランモノマーを有機溶媒に溶解させた塗布液を、該セラミックス被膜に対して塗布乾燥後、150℃にて加熱処理することで設けた。また、電源 11 は、パール工業製高周波電源（2MHz）を使用した。そして、プラズマ放電処理装置 100 のノズル 23 より、2mm 離れた位置にガラス基材を設置し、SiO₂ 膜の製膜を行った。また、使用した不活性ガス及び反応性ガスの種類等の製膜条件は、以下の通りである。

不活性ガス：アルゴン

反応性ガス：水素ガス（アルゴンに対し 1%）

反応性ガス：テトラエトキシシラン蒸気（アルゴンガスにてバブリング）

放電出力：10W/cm²

放電時間：1 分

バターニング巾：10mm

ここでは、ヘッドのうち 10mm に相当する幅のノズルからプラズマ化したガスが噴射されるようにしている。

【0067】また、比較例として、以下の二種類の方法で製膜を行った。

〔比較例 1〕

〈塗布法（ゾルゲル法）による SiO₂ 膜の作製〉フィルム上に、テトラエトキシシラン含有組成物 L を、バターニングが施された押し出しコーターで塗布し、80℃で 5 分間乾燥させた後、更に 120℃で 5 分間熱硬化させ、さらに紫外線を 175mJ/cm² 照射して硬化させ、SiO₂ 膜を作製した。

〈テトラエトキシシラン加水分解物 A の調製〉テトラエトキシシラン 300g とエタノール 455g を混合し、これに 1.0 質量% クエン酸水溶液 295g を添加した後に、室温にて 1 時間攪拌することでテトラエトキシシラン加水分解物 A を調製した。

噴出手段から反応性ガスと不活性ガスを流した（流速 10m/s）。このようにして電極間で反応性ガスをプラズマ励起し、実施例 1 と同様の製膜条件で SiO₂ 膜を作成した。

【0069】

【表 1】

	状況	パターニングのずれ	評価
実施例 1	精密パターニング	0mm	◎
比較例 1	レベリングにより精密パターニング不可	3mm	×
比較例 2	ガスの精密流困難なため精密パターニング不可	1~2mm	△

表 1 から分かるように、比較例 1 の塗布法及び比較例 2 の従来より周知のプラズマ放電処理装置ではパターニングにずれが生じ、精密パターニングを達成できなかったが、本発明に係るプラズマ放電処理装置によれば、精密パターニングを達成できる。

【0070】

【発明の効果】本発明のプラズマ放電処理装置及び薄膜形成方法によれば、薄膜を高精度で、効率よく、低コストで形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のプラズマ放電処理装置の一例を示す要部断面図である。

【図 2】プラズマ放電処理装置の構成を示すブロック図である。

【図 3】プラズマ放電処理装置を示す要部斜視図である。

【図 4】基材に形成された薄膜を示す平面図（A）及び正面図（B）である。

【図 5】複数のブロックを備えたプラズマ放電処理装置を示す要部斜視図である。

【図 6】基材に積層された薄膜を示す平面図（A）及び

正面図（B）である。

【図 7】本発明のプラズマ放電処理装置の他の例を示す断面図である。

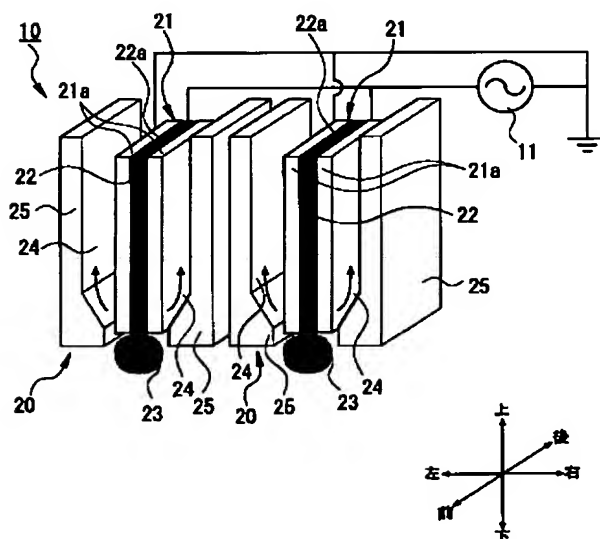
【図 8】本発明のプラズマ放電処理装置の他の例を示す斜視図である。

【図 9】大気圧プラズマ法による従来の薄膜形成方法を示す図面である。

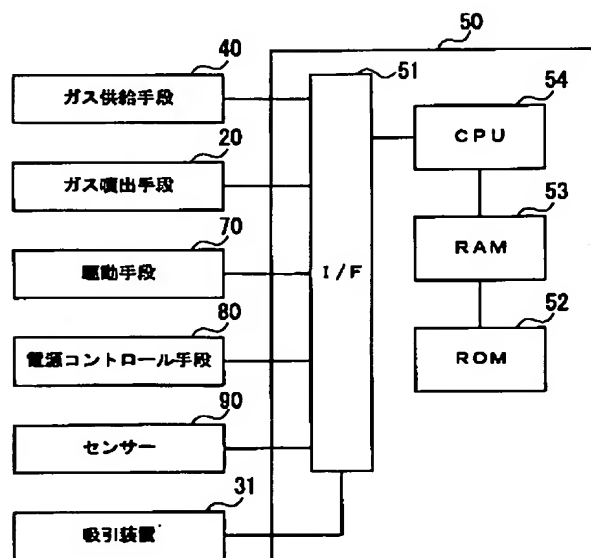
【符号の説明】

- 1 基材
- 10、100、200 プラズマ放電処理装置
- 20、140、240 ガス噴出手段
- 21 電極
- 22 ガス流路
- 23、230、231 ノズル
- 30 吸引手段
- 40 ガス供給手段
- 50 制御手段
- 60 ヘッド部
- 110、211 反応性ガス流路
- 120、221 不活性ガス流路

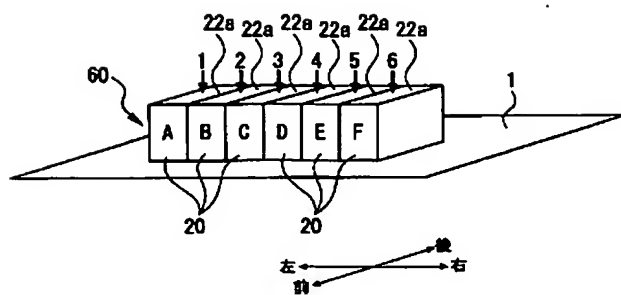
【図 1】



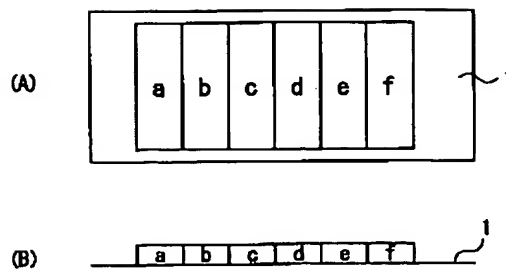
【図 2】



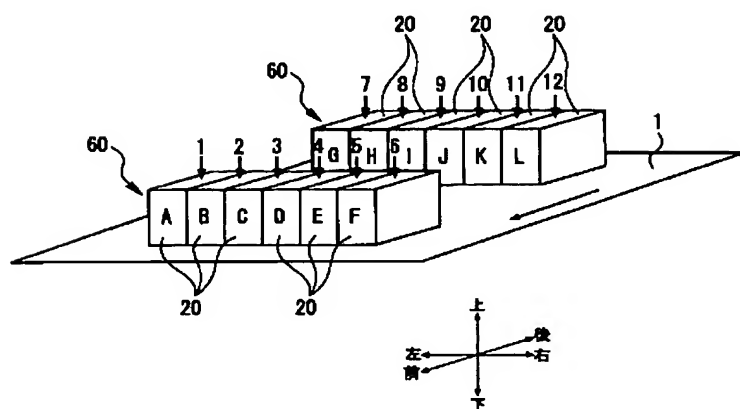
【図 3】



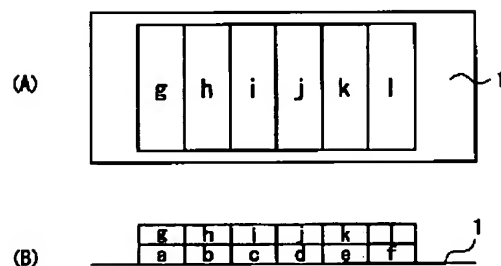
【図4】



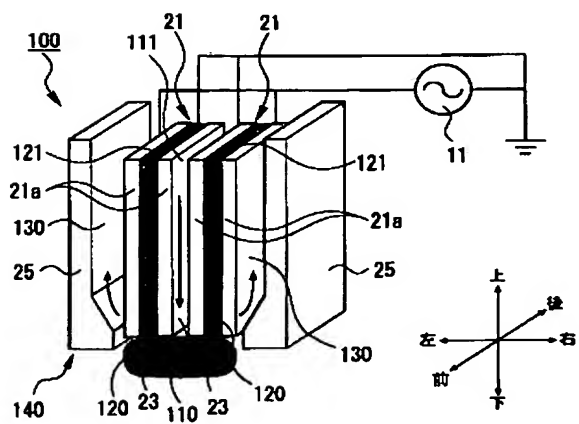
【图5】



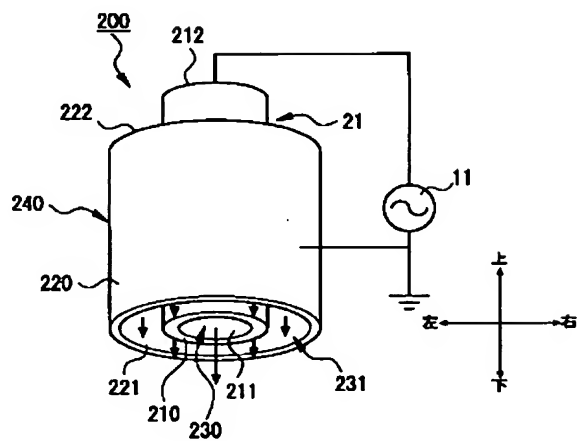
【図 6】



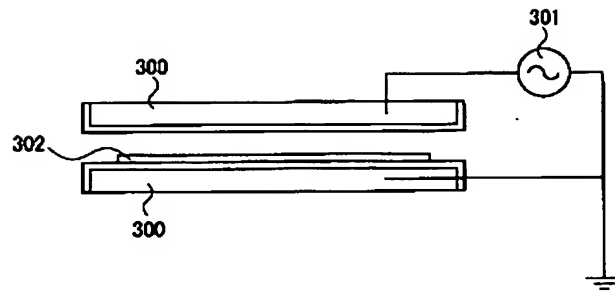
【図 7】



【図8】



【図 9】



フロントページの続き

(72) 発明者 西脇 彰
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内
(72) 発明者 水野 航
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内
(72) 発明者 戸田 義朗
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内

(72) 発明者 近藤 慶和
東京都日野市さくら町 1 番地 コニカ株式
会社内
F ターム (参考) 4K030 AA06 AA09 BB12 CA06 CA12
EA06 FA03 JA05 JA09 KA30
KA41
5F045 AA08 AB32 AC09 AC16 AE29
AF07 DP03 DP27 EF08 EH05
EH12
5F058 BB07 BC03 BF07 BF25